

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
 INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
 PARIS

(11) N° de publication : 2 690 687
 (à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : 93 02510

(51) Int Cl⁵ : C 07 C 21/18, 17/158

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 04.03.93.

(71) Demandeur(s) : Société dite : ELF ATOCHEM
 NORTH AMERICA, INC. — US.

(30) Priorité : 30.04.92 US 876240.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 05.11.93 Bulletin 93/44.

(72) Inventeur(s) : Elsheikh Maher Yousef et Bolmer
 Michael Sheppard.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche : Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(74) Mandataire : Rinuy Santarelli.

(54) Procédé de production de fluorure de vinylidène.

(57) L'invention concerne un procédé de production de fluorure de vinylidène.

Le procédé consiste à faire réagir du 1-chloro-1,1-difluoréthane ("142b") et du HCl en phase gazeuse à 200-700°C en présence d'un catalyseur.

Le fluorure de vinylidène est un monomère utile dans la production de polymères fluorocarbonés.

FR 2 690 687 - A1



La présente invention concerne la production de fluorure de vinylidène ("VDF") à partir de 1-chloro-1,1-difluoréthane ("142b") et de chlorure d'hydrogène ("HCl"), plus particulièrement un procédé en phase gazeuse pour la 5 copyrolyse de 142b et de HCl en présence d'un sel d'aluminium, de nickel ou de chrome et/ou d'un gaz contenant de l'oxygène.

Le fluorure de vinylidène est un monomère qui est utile dans la production de polymères fluorocarbonés qui 10 possèdent d'excellentes propriétés de résistance aux facteurs atmosphériques et aux agents chimiques. Le VDF est ordinairement produit à l'échelle industrielle par réaction du méthylchloroforme et du HF en phase liquide avec formation d'un courant de produit impur contenant principalement du 15 142b et du HCl dans un rapport molaire de 1:2, isolement du 142b pur par distillation puis déshydrochloration du 142b pur, ce qui donne du VDF. Il serait souhaitable de disposer d'un procédé permettant de convertir directement en VDF le mélange 142b impur.HCl obtenu comme produit.

20 Plusieurs procédés ont été rapportés pour la transformation en VDF monomère du 142b pur [voir par exemple les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 246 041 et 3 118 005 ; G. Huybrechts et Collaborateurs, Intl. J. Chem. Kinet., 17, 157-165 (1985) ; et H. Muller et Collaborateurs, 25 Chem. Ind. Tech., 56(8), 626-628 (1984)].

La présente invention est basée sur la pyrolyse en phase gazeuse de 142b et de HCl constituant le mélange impur de produits obtenu dans la réaction industrielle de méthylchloroforme et de HF, ou dans l'hydrofluoruration catalytique en phase gazeuse de chlorure de vinylidène comme décrit dans la demande de brevet simultanément pendante de la même Demanderesse, déposée à la même date que la présente demande, enregistrée sous le n° IR 3245. La présence de HCl rend imprévisible le résultat du procédé de pyrolyse. Par exemple, 5 il est connu que HCl peut être aisément oxydé par l'air avec formation de chlore gazeux [C.N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw Hill (1980) 206-208] et que le chlore engendré peut ensuite être utilisé pour chlorer le groupement CH_3 du 142b en formant du 1,1-difluoro-1,2-dichloréthane [M. Hudlicky, *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, Ellis Horwood Limited (1976) 218].

L'invention propose un procédé de production de fluorure de vinylidène dans lequel du 142b et du HCl sont amenés à réagir en phase gazeuse à une température d'environ 10 200° à environ 700°C en présence d'un catalyseur.

Le procédé peut être utilisé en discontinu ou de préférence en continu, comme décrit de façon plus détaillée dans ce qui suit.

Il est préférable d'utiliser comme catalyseur un 15 nitrate, chlorure, sulfate ou fluorure d'aluminium, de nickel ou de chrome qui est utilisé sans support ou qui est déposé sur un support de catalyseur tel que AlF_3 ou du carbone activé. Un gaz contenant de l'oxygène peut être utilisé à la place ou en plus du catalyseur métallique.

La Demanderesse vient de mettre en évidence le 20 fait surprenant que des mélanges de 142b et de HCl tels que ceux qui résultent de la réaction du méthylchloroforme et de HF, pouvaient être pyrolysés en phase vapeur en donnant de bons rendements en VDF monomère. Bien qu'on puisse utiliser 25 des procédés discontinus ou continus, le procédé est décrit

en détail ci-après principalement dans les termes d'une opération continue préférée.

Dans le procédé continu, le mélange 142b/HCl riche en substance organique, est chargé continuellement en 5 phase gazeuse dans un premier réacteur (normalement de conception tubulaire) qui peut être chargé d'un catalyseur formé d'un sel métallique fixé ou non sur un support et qui est généralement maintenu à une température d'environ 200°C à environ 700°C, de préférence à environ 400-600°C. Les 10 composés HCl et 142b sont en général mis en contact dans un rapport molaire d'environ 0,5:1 à environ 4:1, de préférence d'environ 1:1 à environ 3:1. Normalement, les corps réactionnels restent en contact pendant environ 5 à environ 150 secondes, de préférence pendant environ 10 à environ 15 120 secondes.

La réaction est généralement conduite à la pression atmosphérique en présence d'un catalyseur convenable fixé ou non sur un support qui peut comprendre un nitrate, chlorure, sulfate ou fluorure d'aluminium, nickel ou chrome, 20 de préférence du fluorure de nickel. Les chlorures sont convertis en les fluorures correspondants par activation avec du fluorure d'hydrogène. Le catalyseur peut être utilisé directement, ou bien il peut être porté par un support de catalyseur approprié tel que du carbone activé ou de l'alumine gamma. De tels catalyseurs fixés sur un support peuvent 25 être utilisés par exemple sous la forme de pastilles ou de granules.

On effectue avantagereusement la pyrolyse en utilisant un gaz contenant de l'oxygène, tel que l'air. 30 L'oxygène allonge la durée de vie du sel métallique utilisé comme catalyseur et peut même être utilisé à sa place comme on l'indiquera ci-après dans l'exemple 4. La teneur en oxygène peut varier de 0 à environ 15 moles pour cent sur la base de la quantité de 142b chargée, de préférence 1 à 9 % et 35 notamment 4 à 8 %.

Les matériaux de construction du réacteur de pyrolyse ne sont pas déterminants, si ce n'est qu'ils doivent posséder les caractéristiques structurales et physiques nécessaires pour résister aux conditions de la réaction.

En utilisant les conditions optimales, on peut rendre le procédé très sélectif à l'égard du VDF, que l'on peut recueillir dans le réacteur par des techniques connues. Par exemple, les sous-produits HCl et HF peuvent être éliminés par passage des produits à la sortie du réacteur dans une tour de lavage à contre-courant avec une solution alcaline consistante, par exemple, en une solution aqueuse d'hydroxyde tel que l'hydroxyde de potassium, sodium ou calcium, normalement une solution de KOH à 20 %. Le produit lavé peut ensuite être transféré dans une tour de séchage, garnie d'un agent déshydratant convenable tel que le sulfate de calcium anhydre, pour éliminer l'eau, et les matières organiques sont séparées par une distillation sous haute pression. Les co-produits, principalement formés de 1,1,1-trifluoréthane ("143a"), de 1-chloro-1-fluoréthylène ("VClF") et de 1,1-dichloro-1-fluoréthane ("141b"), peuvent aussi être recyclés au réacteur de fluororation ou bien, dans le cas du composé 143a, au réacteur de pyrolyse.

Dans les exemples, le courant de produit de pyrolyse a été lavé et séché puis analysé dans un chromatographe à gaz ("C.G."). Des conditions optimales ne sont pas utilisées dans tous les exemples, qui sont principalement destinés à illustrer les effets de divers catalyseurs et les conditions de conversion et de sélectivité à l'égard du VDF. Les degrés sont des degrés centigrades, sauf spécification contraire.

Exemple 1 - Utilisation de AlF_3 comme catalyseur

On a chargé 42 grammes d'alumine gamma dans un réacteur de pyrolyse et on l'a activée à 650 degrés avec de l'air (10 cm^3) pendant 18 heures, puis on a effectué une

activation au HF à 550 degrés en utilisant environ 10 cm³ d'azote. Divers mélanges gazeux du 142b avec du HCl (dans un rapport molaire de 1:1 lorsqu'il est présent) et/ou de l'oxygène (sous forme d'air) ont ensuite été chargés dans le 5 réacteur en les quantités, aux températures et pendant les durées de contact qui sont indiquées sur le tableau I ci-dessous (excepté que l'oxygène est indiqué comme un pourcentage de 142b), de même que l'analyse au chromatographe à gaz pour les principaux produits résultants (en moles %). On 10 obtient une excellente conversion en utilisant AlF₃ comme catalyseur malgré la présence de HCl, la sélectivité à l'égard du VDF augmentant avec la température.

Exemple 2 - Utilisation de chlorure de nickel comme catalyseur

15 61 grammes de chlorure de nickel anhydre ont été chargés dans le réacteur de pyrolyse et activés à 150 degrés avec de l'azote (10 cm³) pendant 18 heures, puis activés avec du HF (22 cm³) à 550 degrés, avec l'utilisation de 10 cm³ d'azote, pendant 18 heures. Divers mélanges gazeux de 142b 20 avec du HCl (dans un rapport molaire d'environ 1:1, lorsqu'il est présent) et/ou de l'oxygène (sous forme d'un mélange avec de l'azote dans un rapport molaire de 1:3,8 pour simuler l'air) ont ensuite été chargés dans le réacteur en les quantités, aux températures et pendant les durées de contact 25 indiquées sur le tableau I ci-dessous, conjointement avec les résultats de l'analyse au chromatographe à gaz pour les principaux produits résultants (en moles %). Les résultats illustrent l'amélioration de la sélectivité avec le chlorure de nickel, par rapport à l'exemple 1.

30 Exemple 3 - Utilisation de fluorure de nickel comme catalyseur

Du fluorure de nickel anhydre (88,3 grammes) a été chargé dans le réacteur de pyrolyse et activé à 150 degrés par passage d'un courant continu d'azote (10 cm³) 35 pendant 18 heures, l'opération étant suivie d'une activation

avec HF (20 cm³) à 550 degrés, avec utilisation de 10 cm³, pendant 18 heures. Divers mélanges gazeux de 142b avec du HCl (dans un rapport molaire de 1:1 lorsqu'il est présent) et/ou de l'oxygène (sous forme d'un mélange avec de l'azote dans un rapport de 1:3,8 pour simuler l'air) ont ensuite été chargés dans le réacteur en les quantités, aux températures et pendant les durées de contact indiquées sur le tableau I ci-dessous, conjointement avec les résultats de l'analyse au chromatographe à gaz des principaux produits résultants.

10 Exemple 4 - Utilisation d'oxygène comme catalyseur

Divers mélanges gazeux de 142b, de HCl et d'oxygène (sous forme d'un mélange avec l'azote dans un rapport de 1:3,8 pour simuler l'air) ont été chargés dans le réacteur de pyrolyse en les quantités (de HCl et d'oxygène), aux températures et pendant les durées indiquées sur le tableau I ci-dessous, conjointement avec les résultats d'analyse au chromatographe à gaz des principaux produits résultants. Dans cet exemple, le rapport molaire du 142b au HCl n'était pas égal à 1:1 ; au lieu de cela, le pourcentage molaire de 142b dans les 2 opérations a été respectivement de 26,6 et de 49,3. En l'absence d'oxygène, la conversion s'est abaissée à moins de 70 %.

TABLEAU I

T (°C)	Temps (sec)	HCl, %	O ₂ , %	Conversion, %	VDF	143a	VCLF	141b
Exemple 1 Résultats obtenus avec le fluorure d'aluminium								
5	299	76	0	6,3	63,6	19,7	19,4	37,4
	500	56	0	6,5	97,7	41,3	12,8	31,3
	504	36	35,4	6,6	98,7	20,5	7,7	32,9
	550	34	35,4	6,6	97,8	27,0	6,0	35,1
Exemple 2 Résultats obtenus avec le chlorure de nickel								
10	400	69	0	6,5	88,3	72,9	8,3	13,9
	405	75	41,9	8,4	76,2	71,8	2,8	17,9
	457	66	42,9	7,0	87,9	59,7	3,3	21,4
Exemple 3 Résultats obtenus avec le fluorure de nickel								
15	401	109	0	6,6	97,9	34,0	32,7	13,0
	456	102	0	6,2	95,6	58,8	14,9	17,7
	447	58	43,5	6,2	83,4	53,9	7,1	23,6
	500	54	43,2	6,5	93,5	65,6	3,7	18,8
Exemple 4 Résultats obtenus avec l'oxygène								
20	550	59	65,2	6,4	98,9	42,5	6,4	44,7
	550	109	35,5	6,5	98,3	47,7	7,8	38,1

REVENDICATIONS

1. Procédé de production de fluorure de vinylidène, caractérisé en ce qu'il comprend (a) le chauffage d'un mélange gazeux constitué de 1-chloro-1,1-difluoréthane et de 5 chlorure d'hydrogène à une température d'environ 200°C à environ 700°C en présence d'un catalyseur choisi entre un gaz contenant de l'oxygène, un sel métallique, ou les deux, le métal étant choisi entre l'aluminium, le nickel et le chrome et le sel étant choisi entre un nitrate, chlorure, sulfate ou 10 fluorure, et (b) l'isolement du fluorure de vinylidène.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur est le fluorure de nickel.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'étape (a) est conduite en présence de 0 à 15 environ 15 moles pour cent d'oxygène sur la base de la quantité de 1-chloro-1,1-difluoréthane.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le rapport molaire du chlorure d'hydrogène au 1-chloro-1,1-difluoréthane va d'environ 0,5:1 à environ 4:1.

20 5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la charge de 1-chloro-1,1-difluoréthane et de chlorure d'hydrogène est le mélange de produits résultant de la réaction du méthylchloroforme et de HF.

THIS PAGE BLANK (USPTO)